

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



DE04/2608  
RECEIVED  
10 JAN 2005  
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 56 650.3

**Anmeldetag:** 02. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:** Viessmann Werke GmbH & Co KG,  
35108 Allendorf/DE; Süd-Chemie AG,  
80333 München/DE

**Erstanmelder:** Viessmann Werke GmbH & Co KG,  
35107 Allendorf/DE

**Bezeichnung:** Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff

**IPC:** C 01 B 3/38

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. Dezember 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

*[Signature]*  
caust

**Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff**

- Die Erfindung betrifft einen Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Ein Apparat der eingangs genannten Art ist in den zur Zeit noch unveröffentlichten DE 202 11 546.1 und DE 102 40 953.6 beschrieben. Dieser Apparat besteht u. a. aus einer vorzugsweise mit einem Brenner beheizbaren Dampfreformierstufe zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Mit dem erzeugten Wasserstoff kann beispielsweise eine PEM-Brennstoffzelle betrieben werden. Da das Reformat nach der Reformerstufe noch vergleichweise viel Kohlenmonoxid enthält (Brennstoffzellengift), ist dieser eine Katalysatorstufe nachgeschaltet, um das Kohlenmonoxid katalytisch in Kohlendioxid (unproblematisch für die Brennstoffzelle) umzuwandeln. Zur Feinreinigung, d. h. um den Kohlenmonoxidgehalt im Reformat noch weiter zu senken, ist der Katalysatorstufe schließlich eine sogenannte Methanisierungsstufe nachgeschaltet, die das verbliebene Kohlenmonoxid mittels Wasserstoff in Methangas (zurück-) verwandelt. Die Eintrittstemperatur des Kohlenmonoxid enthaltenden Reformatgases in die Methanisierungsstufe beträgt dabei in der Regel etwa 240°C. Da der Methanisierungsprozess exotherm abläuft, ist eine Kühlung der Methanisierungsstufe erforderlich. Hierzu ist ein Strömungsführungsgehäuse für ein Kühlmedium vorgesehen, dass je nach Ausbildung der Methanisierungsstufe wahlweise aussen oder von innen her (beispielsweise bei hohlzylinrischer Ausbildung) der Stufe zugeordnet ist. Dieses Strömungsführungsgehäuse ist vom Kühlmedium je nach Bedarf im Gleich- oder Gegenstrom zum Reformatstrom durchströmbar.

Experimente haben nun ergeben, dass das Reformatgas am Austritt der Methanisierungsstufe trotz der beschriebenen Kühlung mittels eines durch das Strömungsführungsgehäuse geführten Kühlmediums einen unerwartet hohen Kohlenmonoxid-Gehalt auf-

weist (100 ppm und mehr), der, da das Kohlenmonoxid - wie erwähnt - für die Brennstoffzelle schädlich ist, nicht tolerierbar ist. Ursache für diesen hohen Kohlenmonoxid-Gehalt ist dabei offenbar eine sogenannte Retroshift-Reaktion, bei der der gerade erzeugte Wasserstoff mit dem Reformer-Produkt Kohlendioxid reagiert und dabei Kohlenmonoxid und Wasser bildet. Diese Reaktion ist dabei einerseits aufgrund des Verbrauchs des gerade erzeugten Wasserstoffs, andererseits aber auch wegen der erwähnten schädlichen Wirkung des Kohlenmonoxid auf die Brennstoffzelle unerwünscht.

Der Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, bei einem Apparat der eingangs genannten Art auf möglichst einfache Weise dafür zu sorgen, dass diese Retroshift-Reaktion unterbleibt und der Kohlenmonoxid-Anteil im Reformgas am Austritt der Methanisierungsstufe möglichst gering ist, vorzugsweise deutlich weniger als 100 ppm beträgt.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Apparat der eingangs genannten Art durch die im Kennzeichen des Patentanspruchs 1 aufgeführten Merkmale.

Nach der Erfindung ist also vorgesehen, dass das Strömungsführungsgehäuse in Axialrichtung hintereinander angeordnet mindestens zwei, vorzugsweise drei oder mehr Kühlzonen mit unterschiedlicher Kühlwirkung aufweist. Der Einsatz von mindestens zwei Kühlzonen führt zu einem - je nach konstruktiver Ausbildung der Kühlzonen - stufenförmigen oder sich kontinuierlich verändernden Temperaturverlauf innerhalb der Methanisierungsstufe, was bei entsprechender Kühlmediumstemperatur wiederum zur Folge hat, dass trotz des exothermen Methanisierungsprozesses die Temperatur zum Ausgang der Methanisierungsstufe hin deutlich abnimmt und dementsprechend die unerwünschte Retroshift-Reaktion unterbleibt. Der besondere Vorteil der Erfindung liegt also darin, dass der Temperaturverlauf innerhalb der Methanisierungsstufe gezielt beeinflussbar ist und sich auf diese Weise ein minimaler Kohlenmonoxid-Gehalt im Reformgas erreichen lässt.

Dank der erfindungsgemäßen Lösung kann dabei auch auf ein sogenanntes "Air-Bleed" verzichtet werden, dass bisher der Methanisierungsstufe nach- und der Brennstoffzelle vorgeschaltet war und bei dem mittels geringer Mengen Sauerstoff das restliche im Reformat enthaltende Kohlenmonoxid oxidiert wurde.

Andere vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Der erfindungsgemäße Apparat einschließlich seiner vorteilhaften Weiterbildungen wird nachfolgend anhand der zeichnerischen Darstellung verschiedener Ausführungsbeispiele mit mehreren Diagrammen genauer erläutert.

Es zeigt

Figur 1 schematisch im Schnitt den erfindungsgemäßen Apparat mit einer Methanisierungsstufe mit vier Kühlzonen;

Figur 2 als Diagramm den Temperaturverlauf aufgetragen über der Lauflänge  $x$  innerhalb der Methanisierungsstufe bei Verwendung einer Kühzone (Stand der Technik);

Figur 3 als Diagramm den Temperaturverlauf aufgetragen über der Lauflänge  $x$  innerhalb der Methanisierungsstufe bei Verwendung von vier Kühlzonen;

Figur 4 als Diagramm den Temperaturverlauf aufgetragen über der Lauflänge  $x$  innerhalb der vier Kühlzonen; und

Figur 5 schematisch im Schnitt zwei weitere Ausführungsformen des Strömungsführungsgehäuses an der Methanisierungsstufe (der Einfachheit halber in einer Darstellung zusammengefasst).

In Figur 1 ist der erfindungsgemäße Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff schematisch im Schnitt dargestellt.

Dieser umfasst eine Reformerstufe 1 zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformerprodukte. Die einen Reformerkatalysator aufweisende Reformer-

stufe 1 ist vorzugsweise, wie dargestellt, als mit einem Brenner 9, insbesondere Gasbrenner, beheizte Dampfreformierstufe ausgebildet, d. h. in dieser Stufe wird unter Wärmezufuhr (durch den Brenner 9) beispielsweise CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O in CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> umgesetzt (endotherme Reaktion). Um einen möglichst gleichmäßigen Temperaturverlauf innerhalb der Reformerstufe 1 und damit eine optimale Wasserstofferzeugung zu gewährleisten, ist die Reformerstufe 1 vorzugsweise, wie dargestellt, hohlzylin- drisch ausgebildet.

Der erfindungsgemäße Apparat umfasst ferner mindestens eine der Reformerstufe 1 nachgeschaltete Katalysatorstufe 2 zur ka- talytischen Konvertierung des Kohlenmonoxids, d. h. dieses wird jedenfalls teilweise in das für die Brennstoffzelle un- schädliche Kohlendioxid umgesetzt. Wie bei der Reformerstufe 1 ist auch bei der Katalysatorstufe 2 vorteilhaft vorgesehen, dass diese hohlzylindrisch ausgebildet ist. Diese Maßgabe führt zu einem gleichmäßigeren Temperaturverlauf und damit zu einer besseren Kohlenmonoxidumsetzung innerhalb der Katalysa- torstufe.

Schließlich umfasst der erfindungsgemäße Apparat eine der Ka- talsatorstufe 2 nachgeschaltete, axial durchströmte Methani- sierungsstufe 3, die wie erwähnt dazu dient, möglichst viel des restlichen im Reformgas enthaltenen Kohlenmonoxids mit- tels Wasserstoff zu methanisieren. Zur Temperierung der Metha- nisierungsstufe 3 ist dieser ein sich in axialer Durchströ- mungsrichtung erstreckendes Strömungsführungsgehäuse 4 für ein Kühlmedium zugeordnet. Bevorzugt ist die Methanisierungsstufe 3, wie dargestellt, ebenfalls hohlzylindrisch ausgebildet.

Um eine möglichst druckverlustfreie Strömung durch die ein- zelnen Stufen des erfindungsgemäßen Apparates zu gewährleis- ten, ist ferner vorteilhaft vorgesehen, dass die Reformerstufe 1, die Katalysatorstufe 2 und die Methanisierungsstufe 3 in axialer Durchströmungsrichtung hintereinander angeordnet sind. Bei hohlzylindrischer Ausbildung ist ferner vorteilhaft vorge- sehen, dass die Stufen einen durchgehenden Ringraum definie-

rend in axialer Durchströmungsrichtung hintereinander angeordnet sind.

Wesentlich für den erfindungsgemäßen Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff ist nun, dass das Strömungsführungsgehäuse 4 in Axialrichtung hintereinander angeordnet mindestens zwei, vorzugsweise drei und mehr Kühlzonen 5, 6, 7, 8 mit unterschiedlicher Kühlwirkung aufweist.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 1 ist das Strömungsführungsgehäuse 4 in vier Kühlzonen 5, 6, 7, 8 aufgeteilt, denen das Kühlmedium jeweils separat zuführbar ist. Prinzipiell eignen sich aber bereits zwei Zonen zur Lösung der eingangs definierten Aufgabe. Je mehr Kühlzonen vorgesehen werden, desto genauer lässt sich zwar der Temperaturverlauf innerhalb der Methanisierungsstufe festlegen, desto größer ist aber auch der apparative Aufwand. Vier Zonen haben sich hier als eine günstige Auswahl erwiesen.

Bei hohlzylindrischer Ausbildung der Methanisierungsstufe 3 hat es sich ferner als vorteilhaft erwiesen, dass die Kühlzonen 5, 6, 7, 8 wahlweise innen (nicht dargestellt) und/oder aussen an der Methanisierungsstufe 3 angeordnet sind. Dabei umschließen die Kühlzonen 5, 6, 7, 8 vorzugsweise wie axial hintereinander angeordnete Ringräume die Methanisierungsstufe 3 bzw. sind bei hohlzylindrischer Ausbildung von der Methanisierungsstufe 3 von dieser umschlossen (nicht dargestellt).

Wie in Figur 1 schematisch dargestellt, ist ferner vorteilhaft vorgesehen, dass jede Kühlzone 5, 6, 7, 8 jeweils mindestens einen Kühlmittelzufluss 10 und einen Kühlmittelabfuhranschluss 11 aufweist, wobei jede Kühlzone 5, 6, 7, 8 ferner vorteilhaft vom Kühlmedium wahlweise im Gleich- (nicht dargestellt) oder Gegenstrom zur Methanisierungsstufe 3 durchströmbar ist.

Um ferner eine optimale, bedarfsangepaßte Kühlung zu realisieren, ist vorteilhaft vorgesehen, dass den Kühlzonen 5, 6, 7, 8 unterschiedliche Kühlmedien zugeführt werden.

Ferner ist vorteilhaft vorgesehen, dass wahlweise das eine verwendete Kühlmedium mit unterschiedlichen Temperaturen den einzelnen Zonen 5, 6, 7, 8 zugeführt wird oder dass bei Verwendung unterschiedlicher Kühlmedien diese selbst unterschiedlich temperiert sind, und zwar beispielsweise durch den Einsatz nicht dargestellter Wärmetauscher.

In Figur 2 ist ein Temperaturverlauf über der Lauflänge  $x$  (siehe Figur 1) innerhalb einer Methanisierungsstufe dargestellt, die lediglich über eine Kühlzone verfügt (Stand der Technik). Wie erwähnt, wird in der Methanisierungsstufe Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Kohlenwasserstoffgas (Methan) zurückverwandelt, um den Kohlenmonoxidanteil im Reformatgas zu reduzieren. Da die Methanisierung ein exothermer Vorgang ist, steigt die Temperatur in der Stufe zunächst an und fällt dann aufgrund der Kühlung auf einen Wert knapp unterhalb der Eintrittstemperatur ab. Der Kohlenmonoxidgehalt beträgt bei einer derartigen Konstruktion üblicherweise etwa 120 ppm, also zuviel, um das Reformatgas direkt zur Brennstoffzelle zu leiten. Wie erwähnt, ist deshalb der Methanisierungsstufe in der Regel ein "Air-Bleed" nachgeschaltet, um auch noch diesen Anteil an Kohlenmonoxid zu entfernen.

Als Ursache für den doch noch vergleichsweise hohen Kohlenmonoxidanteil im Reformatgas nach der Methanisierungsstufe hat sich herausgestellt, dass es aufgrund der recht hohen Temperaturen zum Ausgang der Stufe hin immer wieder zu sogenannten Retroshift-Reaktionen kommt, bei denen Kohlendioxid und Wasserstoff zu Kohlenmonoxid und Wasser reagiert.

Nach der Erfindung ist nun, wie beschrieben, vorgesehen, die Methanisierungsstufe in mehrere Kühlzonen aufzuteilen, um gezielt zum Ausgang der Stufe hin die Temperatur derart abzusenken, dass es nicht mehr zu der unerwünschten Retroshift-Reaktion kommt. In Figur 3 ist ein entsprechender Temperaturverlauf dargestellt, der sich beim Einsatz der erfindungsgemäßen Kühlzonenaufteilung einstellen lässt. Die Temperatur in der Methanisierungsstufe fällt bei dieser Lösung also kontinu-

ierlich von 240°C auf etwa 220°C ab, mit dem Ergebnis, das insbesondere am Ende der Methanisierungsstufe keine Retroshift-Reaktion mehr erfolgen kann, da dazu die Temperaturen im Bereich dieser Kühlzone zu niedrig sind. Die Bezugszeichen 5, 6, 7, 8 und die gepunkteten Linien in Figur 3 sollen den Anordnungsbereich der Kühlzonen verdeutlichen.

In Figur 4 ist der Temperaturverlauf innerhalb der einzelnen Kühlzonen dargestellt. Es fällt insbesondere auf, dass aufgrund der Kühlung im Gegenstrom eine Art Sägezahnprofil entsteht, aber die Temperaturspitzen zum Ausgang der Stufe immer weiter abfallen, woraus sich zwangsläufig auf den gewünschten, abfallenden Temperaturverlauf innerhalb der Methanisierungsstufe schließen lässt.

Gemäß der in Figur 5 dargestellten zwei weiteren Ausführungsformen des Strömungsführungsgehäuses 4 der Methanisierungsstufe ist alternativ zur Lösung gemäß Figur 1 vorgesehen, dass die in Axialrichtung hintereinander angeordneten Kühlzonen 5, 6, 7, 8 unmittelbar hydraulisch miteinander verbunden sind, aber unterschiedliche Durchströmsquerschnitte aufweisen. Erfindungsgemäß ist somit eine unmittelbare hydraulische Trennung der Kühlzonen 5, 6, 7, 8 nicht zwingend, vielmehr kann auch durch geeignete Wahl der axialen Durchströmsquerschnitte die Wärmeübertragung in den einzelnen Bereichen der Methanisierungsstufe gezielt beeinflusst werden. Dabei gilt: Großer Durchströmsquerschnitt, kleine Strömungsgeschwindigkeit und somit relativ schlechte Wärmeübertragung, oder kleiner Querschnitt, große Strömungsgeschwindigkeit und damit recht gute Wärmeübertragung; alles natürlich auch in Abhängigkeit vom Temperaturgefälle zwischen Kühlmedium und Methanisierungsstufe.

Gemäß der oberen Darstellung in Figur 5 ist schließlich vorteilhaft vorgesehen, dass die Kühlzonen 5, 6, 7, 8 in Axialrichtung zueinander gestufte Durchströmsquerschnitte aufweisen. Alternativ (untere Darstellung) sind aber auch sich kontinuierlich verändernde Durchströmsquerschnitte vorgesehen, wobei in beiden Fällen die Kühlzonen 5, 6, 7, 8 vom Kühl-

medium wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Methanisierungsstufe 3 durchströmbar sind.

**Bezugszeichenliste**

- 1 Reformerstufe
- 2 Katalysatorstufe
- 3 Methanisierungsstufe
- 4 Strömungsführungsgehäuse
- 5 Kühlzone
- 6 Kühlzone
- 7 Kühlzone
- 8 Kühlzone
- 9 Brenner
- 10 Kühlmittelzufuhranschluss
- 11 Kühlmittelabfuhranschluss

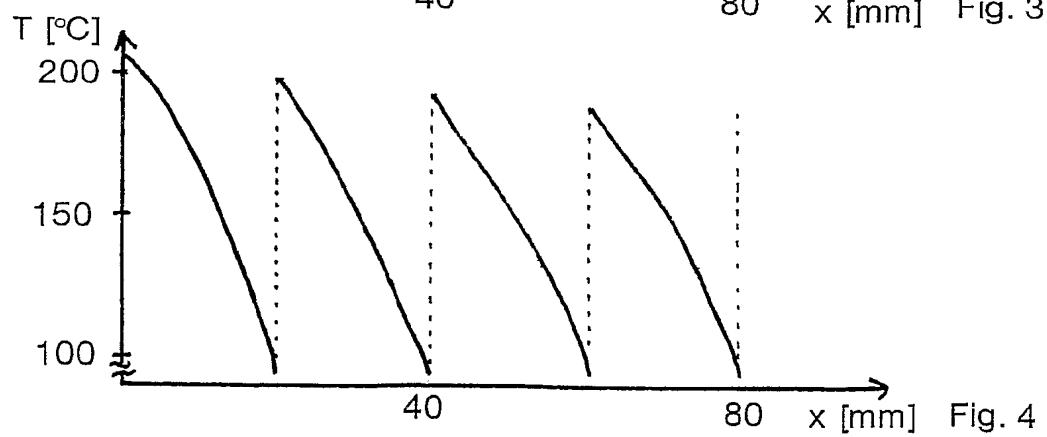
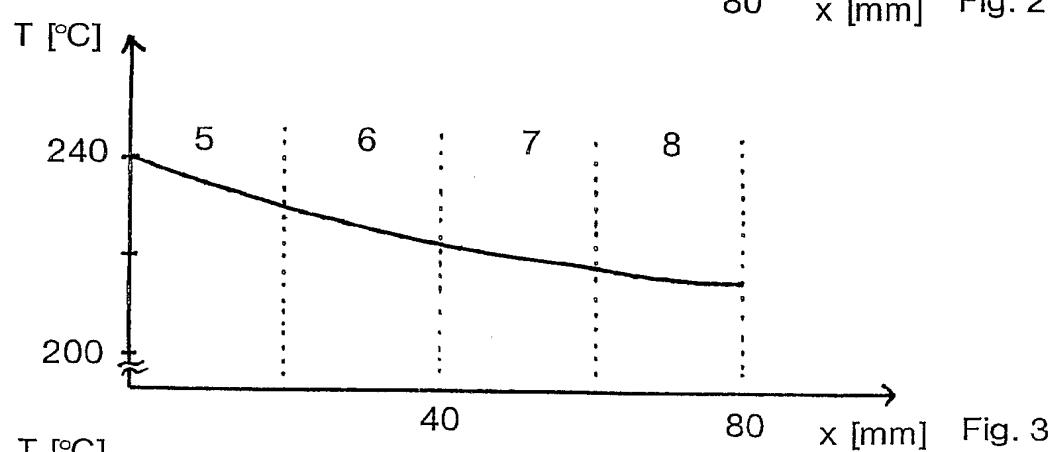
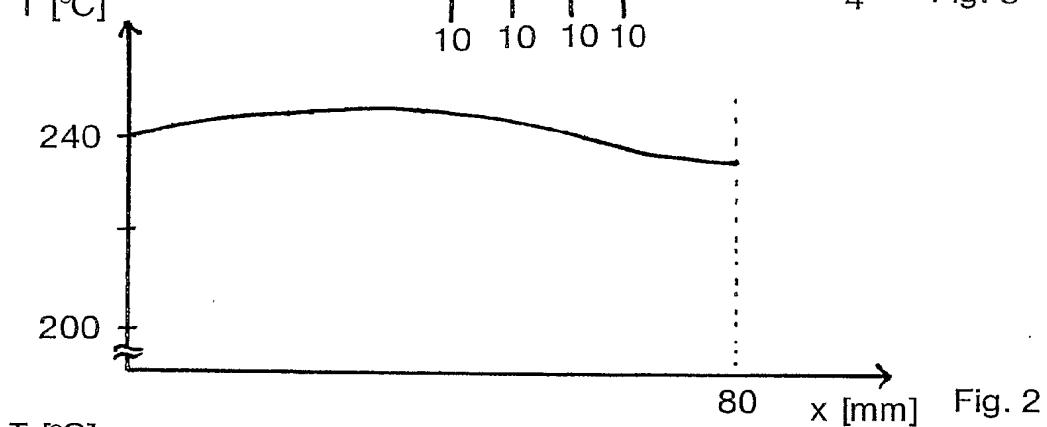
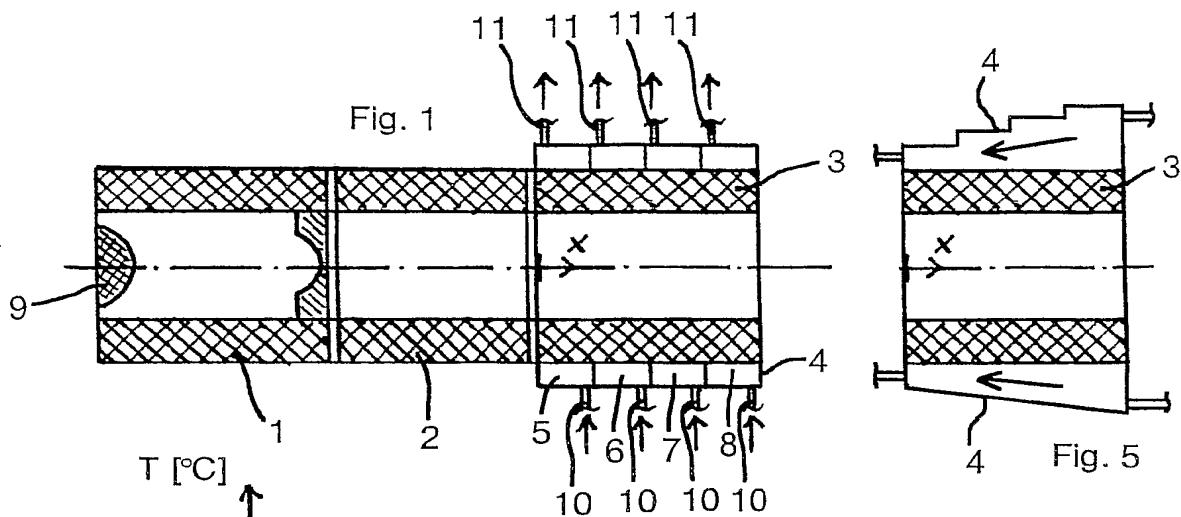
**Patentansprüche**

1. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff, umfassend
  - a) eine Reformerstufe (1) zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid,
  - b) mindestens eine der Reformerstufe (1) nachgeschaltete Katalysatorstufe (2) zur katalytischen Konvertierung des beim Reformierungsprozess entstandenen Kohlenmonoxids,
  - c) eine der Katalysatorstufe (2) nachgeschaltete, axial durchströmte Methanisierungsstufe (3), der ein sich in axialer Durchströmungsrichtung erstreckendes Strömungsführungsgehäuse (4) für ein Kühlmedium zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Strömungsführungsgehäuse (4) in Axialrichtung hintereinander angeordnet mindestens zwei, vorzugsweise drei und mehr Kühlzonen (5, 6, 7, 8) mit unterschiedlicher Kühlwirkung aufweist.
2. Apparat nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass den Kühlzonen (5, 6, 7, 8) das Kühlmedium jeweils separat zuführbar ist.
3. Apparat nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kühlzonen (5, 6, 7, 8) wie axial hintereinander angeordnete Ringräume die Methanisierungsstufe (3) umschließen bzw. bei hohlzyklindrischer Ausbildung der Methanisierungsstufe (3) von dieser umschlossen sind.
4. Apparat nach Anspruch 2 oder 3,  
dadurch gekennzeichnet,

dass jede Kühlzone (5, 6, 7, 8) jeweils mindestens einen Kühlmittelzu- (10) und einen Kühlmittelabfuhranschluss (11) aufweist.

5. Apparat nach einem der Ansprüche 2 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass jede Kühlzone (5, 6, 7, 8) vom Kühlmedium wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Methanisierungsstufe (3) durchströmbar ist.
6. Apparat nach einem der Ansprüche 2 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass den Kühlzonen (5, 6, 7, 8) unterschiedliche Kühlmedien zuführbar sind.
7. Apparat nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die unterschiedlichen Kühlmedien unterschiedlich temperiert sind.
8. Apparat nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die in Axialrichtung hintereinander angeordneten Kühlzonen (5, 6, 7, 8) unmittelbar hydraulisch miteinander verbunden sind, aber unterschiedliche Durchströmungsquerschnitte aufweisen.
9. Apparat nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kühlzonen (5, 6, 7, 8) in Axialrichtung wahlweise zueinander gestufte oder sich kontinuierlich verändernde Durchströmungsquerschnitte aufweisen.
10. Apparat nach Anspruch 8 oder 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kühlzonen (5, 6, 7, 8) vom Kühlmedium wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Methanisierungsstufe (3) durchströmbar sind.

11. Apparat nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reformerstufe (1) hohlzylindrisch ausgebildet ist.
12. Apparat nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Katalysatorstufe (2) hohlzylindrisch ausgebildet ist.
13. Apparat nach einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Methanisierungsstufe (3) hohlzylindrisch ausgebildet ist.
14. Apparat nach einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reformerstufe (1), die Katalysatorstufe (2) und  
die Methanisierungsstufe (3) in axialer Durchströmungsrichtung  
hintereinander angeordnet sind.
15. Apparat nach einem der Ansprüche 11 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reformerstufe (1), die Katalysatorstufe (2) und  
die Methanisierungsstufe (3) bei hohlzylindrischer Ausbildung  
einen durchgehenden Ringraum definierend in axialer  
Durchströmungsrichtung hintereinander angeordnet sind.
16. Apparat nach einem der Ansprüche 13 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kühlzonen (5, 6, 7, 8) bei hohlzylindrischer Ausbildung  
der Methanisierungsstufe (3) wahlweise innen  
und/oder aussen an der Methanisierungsstufe (3) angeordnet sind.



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff. Dieser umfasst eine Reformerstufe (1) zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte. Ferner ist mindestens eine der Reformerstufe (1) nachgeschaltete Katalysatorstufe (2) zur katalytischen Konvertierung der Reformer-Produkte vorgesehen. Darüber hinaus ist eine der Katalysatorstufe (2) nachgeschaltete, axial durchströmte Methanisierungsstufe (3) vorgesehen, der ein sich in axialer Durchströmungsrichtung erstreckendes Strömungsführungsgehäuse (4) für ein Kühlmedium zugeordnet ist. Nach der Erfindung ist vorgesehen, dass das Strömungsführungsgehäuse (4) in Axialrichtung hintereinander angeordnet mindestens zwei, vorzugsweise drei und mehr Kühlzonen (5, 6, 7, 8) mit unterschiedlicher Kühlwirkung aufweist.

(Fig. 1)

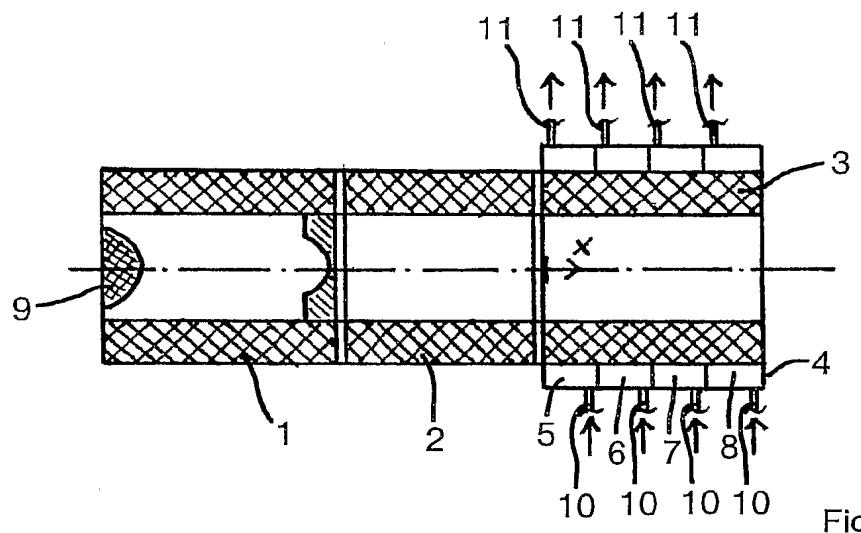


Fig. 1